

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 juin 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/44153 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C07C 45/53,
29/132, 409/14, 49/403, 35/08, B01J 31/16, 31/18

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03517

(22) Date de dépôt international:
14 décembre 2000 (14.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/16010 17 décembre 1999 (17.12.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-
DIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];
Avenue Ramboz, F-69190 Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CLARK,
James [GB/GB]; 15 Newland Park Close, York, Yorkshire
YO10 3HW (GB). FACHE, Eric [FR/FR]; 33 A, Chemin

des Petites Brosses, F-69300 Caluire et Cuire (FR). MAC-
QUARRIE, Duncan [GB/GB]; 21 Middlethorpe Grove,
York, Yorkshire (GB). PRICE, Peter [GB/GB]; 52, Bin-
gley Road, Menston, Ilkley, Yorkshire (GB). RAFELT,
John [GB/GB]; 28 Spencer Gardens, Shillingston, Bland-
ford Forum, Dorset DT11 0TL (GB).

(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Di-
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon, B.P. 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (national): BR, BY, CA, CN, CZ, ID, IN,
JP, KR, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN.

(84) États désignés (régional): brevet européen (BE, DE, ES,
FR, GB, IT, NL).

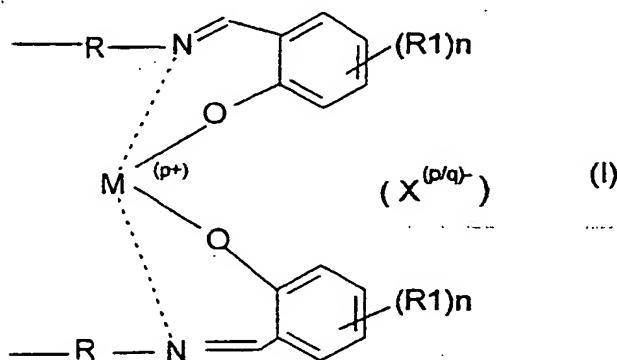
Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL/KETONE MIXTURES

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE MELANGES ALCOOLS/CETONES



(57) Abstract: The invention relates to a method for pro-
ducing a mixture of alcohols/ketones by decomposing an
alkyl hydroperoxide, particularly to a method for produc-
ing a cyclohexanol/cyclohexanone by decomposing cy-
clohexyl hydroperoxide in the presence of a heteroge-
neous catalyst. According to the invention, the reaction
is carried out in the presence of a heterogeneous catalyst
containing an organometallic segment fixed on the sur-
face of a porous solid compound such as silicon. The
organometallic segment can be formula (I).

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un mélange alcools/cétones par décomposition
d'un hydroperoxyde d'alkyle. Elle se rapporte plus par-
ticulièrement à la préparation d'un mélange cyclohexa-
nol/cyclohexanone par décomposition d'hydroperoxyde

de cyclohexyle en présence d'une catalyse hétérogène. Selon l'invention, la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur hété-
rogène comprenant un segment organométallique fixé sur la surface d'un composé solide poreux comme de la silice. Le segment
organométallique peut correspondre à la formule générale (I).

WO 01/44153 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE MELANGES ALCOOLS/CETONES

L'invention concerne un procédé de préparation d'un mélange alcools/cétones par décomposition d'un hydroperoxyde d'alkyle.

Elle se rapporte plus particulièrement à la préparation d'un mélange cyclohexanol/cyclohexanone par décomposition d'hydroperoxyde de cyclohexyle en présence d'une catalyse hétérogène.

Parmi ces hydroperoxydes organiques, l'hydroperoxyde de cyclohexyle est préparé par oxydation du cyclohexane. Par décomposition catalytique, il conduit à la cyclohexanone et au cyclohexanol.

Les procédés industriels de production de ces mélanges cyclohexanol/cyclohexanone sont d'une importance économique très grande car ils permettent l'accès à la fabrication de produits chimiques de grandes importances, tels que l'acide adipique. Ces procédés sont décrits dans une abondante littérature tant articles scientifiques que brevets.

Le procédé industriel classique consiste en une oxydation du cyclohexane par l'air permettant d'obtenir un mélange de composés dont l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH), des alcools, cétones et acides. L'hydroperoxyde de cyclohexyle est transformé en un mélange cyclohexanol/cyclohexanone par différentes réactions telles qu'hydrogénation ou décomposition.

La décomposition des hydroperoxydes organiques et notamment de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH) peut tout d'abord être réalisée par catalyse homogène, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur dissous dans le milieu réactionnel. Ainsi le brevet FR-A-1 580 206 décrit l'oxydation d'un cycloalcane en phase liquide suivie du chauffage de la solution de l'hydroperoxyde de cycloalkyle dans le cycloalcane ainsi obtenue, en présence d'un dérivé soluble du chrome comme catalyseur. De même les articles de Journal of the American Chemical Society (1985), 107, pages 3534 à 3540 ou de Journal of Molecular Catalysis (1988), 48, pages 129 à 148, décrivent l'utilisation de sels organiques, tels que l'octanoate de cobalt ou de complexes dissous dans la phase liquide organique où se déroule la réaction ou dans une phase aqueuse en contact avec ladite phase organique.

Cette décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle peut être également réalisée par neutralisation des acides présents dans le milieu avec un hydroxyde alcalin et en présence de sels métalliques tels que décrits dans les brevets US 4,720,592 et 4,238,415. Toutefois, le rendement de production du mélange cyclohexanol/cyclohexanone n'est pas très élevé et de nombreux sous-produits sont également formés.

Le brevet US 3,925,316 décrit un procédé de décomposition d'hydroperoxyde de cyclohexyle en présence de catalyseurs homogènes constitués par des composés solubles de vanadium, ruthénium ou molybdène. D'autres systèmes catalytiques à base de couple de différents métaux présents sous forme de composés solubles sont décrits
5 par exemple dans les brevets US 3,401,193 ; 3,987,100 ; 4,551,553.

La décomposition des hydroperoxydes en présence d'un catalyseur homogène présente un certain nombre d'inconvénients. Ainsi d'importantes quantités de catalyseur sont entraînées et se retrouvent finalement soit dans le produit préparé, soit dans les effluents. Il n'est pas facile de récupérer ce catalyseur et il est donc nécessaire de
10 rajouter du catalyseur neuf. En outre, la présence de métaux, essentiellement des métaux lourds; dans les effluents n'est pas très favorable à l'environnement et il est indispensable de l'éviter au maximum.

Il a été proposé pour tenter de pallier ces inconvénients, de réaliser cette décomposition par catalyse hétérogène, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur non
15 dissous dans le milieu réactionnel.

Ainsi, le brevet US 4,173,587 décrit l'utilisation d'un composé non soluble de rhénium pour la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène.

Le brevet EP-A-0 492 807 décrit également, la préparation de phénol et d'acétone à partir d'hydroperoxyde de cumyle, en présence d'un catalyseur zéolithe de
20 type mordénite ou faujasite choisi parmi les zéolithes Y, les zéolithes Y désaluminées, stabilisées thermiquement, les zéolithes Y échangées par des terres rares, notamment par des sels de lanthane ou par des métaux de transition, notamment par des sels de cobalt ou de nickel, et les zéolithes Y traitées par des fluorures.

Dans ces cas, les métaux ne sont également pas suffisamment fixés sur le support et il se produit une dissolution partielle dans le milieu réactionnel lors de la mise
25 en œuvre des catalyseurs.

Le brevet US 4,543,427 décrit la préparation d'un mélange cyclohexanol/cyclohexanone consistant à traiter un hydroperoxyde de cyclohexyle par un catalyseur supporté contenant de 2 à 30 % en poids exprimé en élément cobalt, d'un
30 oxyde de cobalt déposé ou absorbé sur un support zéolithe. Ce catalyseur n'est pas stable et une quantité importante du composé métallique se dissout dans le milieu réactionnel. On se trouve alors confronté aux problèmes évoqués précédemment pour la catalyse homogène

Avant cela, le brevet US 2,851,496 a décrit l'utilisation des métaux du groupe VIII
35 comme le cobalt déposé sur une alumine, une silice, du charbon ou du kieselguhr comme catalyseurs de décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle. Toutefois, ce catalyseur a une durée de vie réduite.

Le brevet Ep 659726 décrit un procédé de préparation d'un mélange alcool/cétone par décomposition d'un hydroperoxyde d'alkyle en présence d'un métal immobilisé sur un support en présence d'une phase aqueuse et d'un composé basique. Le support est un oxyde métallique tel que TiO_2 ou ZrO_2 sur lequel est déposé un composé de

5 manganèse, fer, cobalt, nickel ou cuivre.

Le brevet US 5,298,665 décrit également l'utilisation d'un catalyseur constitué par un composé métallique déposé ou fixé sur un support. Comme composé métallique les composés des métaux suivants : cobalt, chrome, vanadium, molybdène, ruthénium, titane, manganèse et fer sont cités. Le support est un oxyde métallique choisi parmi la

10 silice, l'alumine, l'oxyde de titane. Ce support comprend à sa surface des groupements aminés aromatiques ou aliphatiques. Ce catalyseur est utilisé pour transformer un hydroperoxyde d'alkyle en un mélange d'alcool et de cétone.

Les catalyseurs décrits ci-dessus présentent une durée de vie limitée car dans la plupart des cas, l'élément métallique est partiellement dissous dans le milieu, la catalyse

15 étant principalement effectuée par la fraction dissoute. Le catalyseur supporté s'épuise en métal catalytiquement actif et le mélange de cétones/alcools produit comprend comme impureté gênante la fraction dissoute de métal.

La demande de brevet WO-A-94/08932 propose, pour remédier aux inconvénients des catalyseurs hétérogènes mentionnés précédemment, d'effectuer la décomposition

20 des hydroperoxydes organiques en présence d'un tamis moléculaire contenant des oxydes d'aluminium et/ou de silicium et/ou de phosphore et un métal catalyseur incorporé dans la matrice cristalline dudit tamis moléculaire. Il semble que le métal actif de ces catalyseurs hétérogènes n'élue pratiquement pas. Cependant si le problème de l'élution du catalyseur dans le milieu réactionnel semble ainsi résolu, il ressort de la

25 demande de brevet elle-même que le catalyseur se désactive rapidement, ce qui induit la nécessité d'une réactivation par séparation du catalyseur et calcination. Dans le cadre d'une exploitation industrielle d'un tel procédé, il est clair qu'il est prohibitif de devoir fréquemment séparer le catalyseur du milieu réactionnel pour le réactiver.

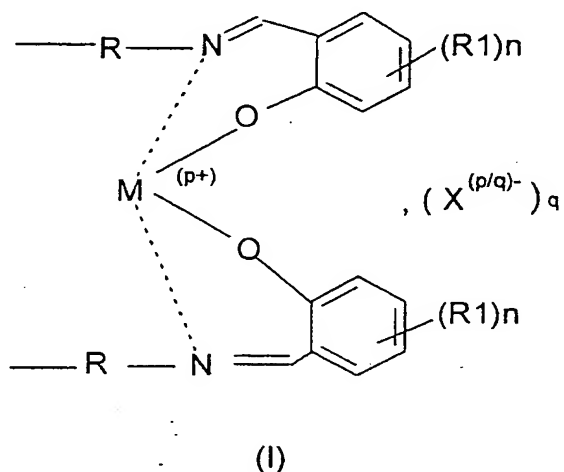
Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en

30 proposant un procédé de fabrication d'un mélange d'alcools et de cétones à partir d'un hydroperoxyde d'alkyle comprenant une catalyse hétérogène dans lequel la durée de cycle et durée de vie du catalyseur sont élevées et avec production de mélange alcool/cétone ne comprenant pas ou une très faible quantité d'élément métallique utilisé comme catalyseur.

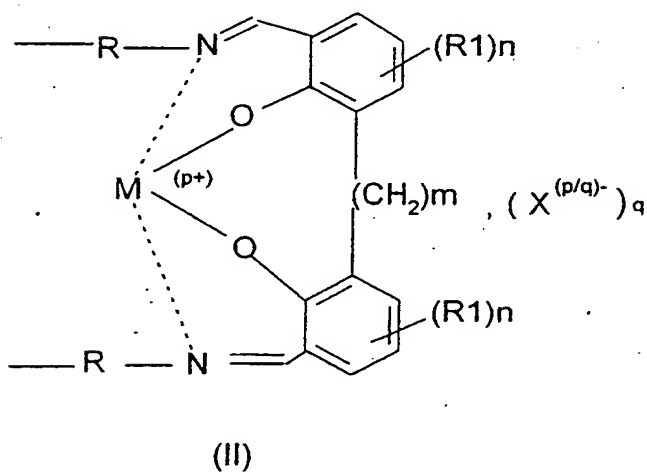
35 A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'un mélange d'alcools et/ou de cétones par décomposition d'un hydroperoxyde d'alkyle en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique catalytiquement actif immobilisé sur un support solide, ledit élément métallique étant choisi dans le groupe comprenant les

éléments appartenant aux groupes IB à VIIB ou VIII de la classification périodique de MENDELEEV (version CAS) incluant la famille des lanthanides caractérisé en ce que ledit élément métallique est présent à la surface dudit support solide sous forme d'un fragment organométallique de formules (I) ou (II).

5



10



dans lesquelles :

M est un ion métallique ou une combinaison d'ions métalliques correspondants aux
 15 éléments appartenant aux groupes IB à VIIB ou VIII de la classification périodique de
 MENDELEEV (version CAS), incluant les lanthanides,

R est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

R₁ est un atome d'halogène un radical hydroxyl, alcoxy, carboxyl, amine ou hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique, alkylaliphatique pouvant

5 comprendre des hétéroatomes,

X est un anion

n est un nombre entier compris entre 0 et 4

m est un nombre entier compris entre 1 et 6

p et q sont des nombre entiers compris entre 0 et 4

10 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'ion métallique M correspondant aux éléments choisis dans le groupe préférentiel suivant :chrome, cobalt, cuivre, fer, manganèse, titane, vanadium, molybdène, ruthénium.l'or, l'osmium Les éléments préférés de l'invention sont le chrome et le cuivre.

15 Les anions convenables pour l'invention sont généralement les anions formant un sel soluble avec le métal M dans le milieu de préparation du complexe. A titre d'exemple, on peut citer les anions carboxyliques, tels que les oxalates, acétates, les halogénures, sulfonates ou leurs mélanges.

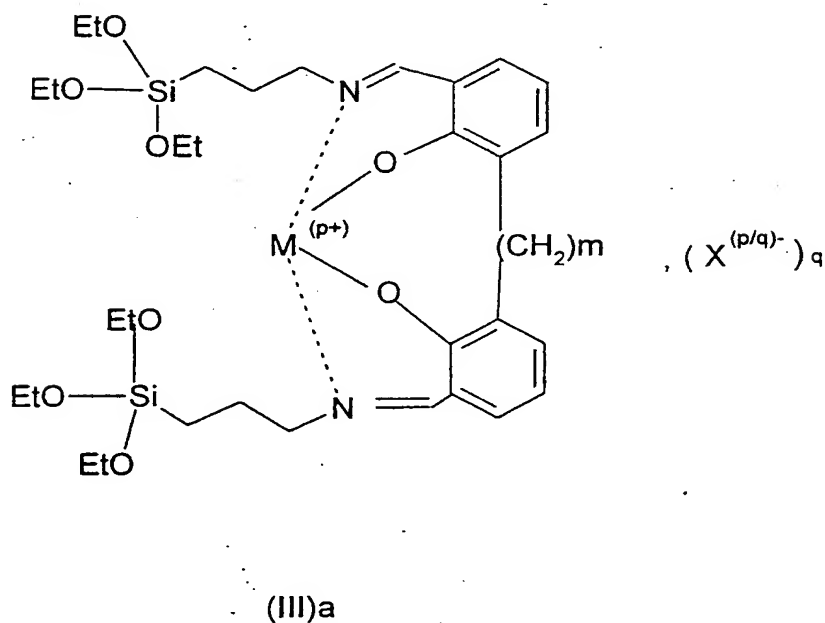
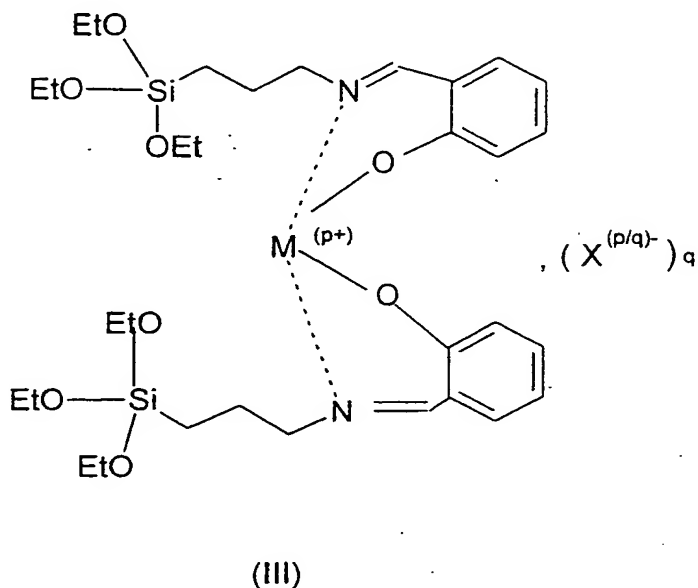
20 De même, le support est, de préférence, un composé minéral tel que les oxydes minéraux comme l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les oxydes de terres rares comme l'oxyde de cérium ou l'oxyde de lanthane ou des composés minéraux comme le phosphate de lanthane. Le support peut également être choisi parmi les zéolithes, tamis moléculaires de type MCM, HMS par exemple ou les supports synthétisés à partir de polymères fonctionnalisés tels que polystyrènes, polyacrylonitriles, par exemple. De manière plus générale, toutes structures poreuses solides peuvent
25 convenir pour la présente invention.

Comme catalyseurs conformes à l'invention, on peut citer notamment ceux décrits dans l'article de J.H. Clark et al "Catalytic oxidation of alkyl aromatic using a novel silica supported Schiff base complex" publié dans la revue J. Chem.Commun 1998 pages 1941-1950.

30 Ces catalyseurs sont obtenus préférentiellement par un procédé en solution dans lequel le complexe métallique préformé au préalable est fixé sur la surface du support et plus particulièrement de la silice, dans la dernière étape de synthèse. Ce procédé de synthèse présente notamment l'avantage de former de manière plus simple un complexe métallique en utilisant un solvant convenable.

35 Le support est ensuite ajouté dans le milieu où a été formé le complexe pour permettre à ce dernier de se fixer sur ledit support.

Comme exemple de complexe métallique, on peut citer ceux répondant aux formules générales (III) et (III)_a :ci-dessous :



5

Dans ces formules m, p,q ont les significations indiquées précédemment.

Le catalyseur préparé selon ce procédé présente une meilleure activité catalytique que ceux formés par fixation du ligand sur le support puis dans une dernière étape, addition des ions métalliques pour former le complexe.

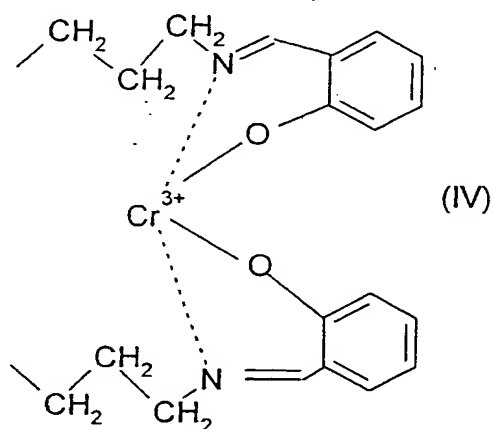
10

Un autre mode de réalisation d'un catalyseur conforme à l'invention consiste à ajouter dans un milieu liquide un précurseur d'un gel du support solide et les composés

nécessaires pour la formation du complexe métallique décrit ci-dessus. Le milieu est ensuite modifié pour provoquer la formation du gel, par exemple par modification du pH ou ajout d'un cosolvant. Cette modification du milieu peut être obtenue lors de l'addition de l'un des composés nécessaires à la formation du complexe.

5 Ces procédés de synthèse sont décrits dans l'article indiqué ci-dessus et ne sont donnés qu'à titre d'exemple et d'illustration.

Comme exemple de catalyseur ainsi synthétisé, on peut citer le catalyseur dont le fragment organométallique a la formule (IV) suivante :



10 Ces catalyseurs utilisés dans le procédé de décomposition d'hydropéroxydes d'alkyles présentent de très bonnes activité et sélectivité en alcools et cétones. Ces activité et sélectivité sont supérieures à celles observées avec un catalyseur homogène au chrome.

15 En outre, la durée de vie du catalyseur est longue car il n'a pas été mis en évidence de phénomène de désactivation.

Enfin, la quantité de métal élué au cours de la réaction de décomposition est très faible ce qui permet d'une part de réduire la quantité de métal à engager et d'autre part de limiter la présence de polluant métallique dans le mélange cétone/alcool produit ou dans les rejets du procédé.

20 L'invention s'applique notamment à la décomposition des hydropéroxydes d'alkyles produits par oxydation à l'air d'un alcane comprenant de 3 à 30 atomes de carbone.

Cette réaction est généralement réalisée en milieu solvant.

25 L'oxydation des alcanes est réalisée dans des conditions classiques et largement décrites dans la littérature. A titre d'illustration, cette oxydation peut être effectuée en phase liquide en présence d'oxygène pure, d'air ou d'un mélange enrichi en oxygène à une température comprise entre 80°C et 250°C.

En général, dans les procédés d'oxydation des alcanes, le taux de transformation de ceux-ci est compris entre 1 et 50 % en poids environ.

Cette oxydation peut être réalisée en absence de catalyseur ou avec un catalyseur d'oxydation choisi parmi les métaux de transition tels que, le cobalt, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel, le cuivre ou un mélange de ceux-ci.

Généralement, l'hydropéroxyde d'alkyle formé est soluble dans l'alcane correspondant qui est utilisée comme solvant. Toutefois, il est possible d'utiliser d'autres solvants tels que les alcools, les cétones et en particulier les alcools et cétones produites par la réaction de décomposition de l'hydropéroxyde.

La réaction de décomposition de l'hydropéroxyde d'alkyle est ensuite réalisée en présence du catalyseur supporté décrit précédemment. Ce catalyseur est mis en œuvre sous forme de lit fixe ou fluidisé ou en suspension dans le milieu. Cette décomposition peut être mise en œuvre directement dans le milieu résultant de l'oxydation, après lavage à l'eau dudit milieu réactionnel ou après extraction de l'hydropéroxyde.

La température de la réaction de décomposition est maintenue entre 25 et 200°C, de préférence entre 70 et 150°C environ, par exemple à la température d'évaporation de l'alcane ou du solvant, avec reflux de celui-ci.

La quantité de catalyseur engagé dépend du mode de réalisation. Ainsi, en lit fixe la quantité de catalyseur est plus élevée que celle utilisée dans l'utilisation d'un catalyseur en suspension.

De même, la concentration en hydropéroxyde peut varier dans de larges limites.

Les produits obtenus sont principalement des alcools et des cétones qui peuvent être séparés et extraits du milieu réactionnel par distillation, si nécessaire.

Il est également possible de soumettre le milieu réactionnel à une nouvelle oxydation par exemple avec l'acide nitrique pour fabriquer l'acide adipique.

Ce milieu réactionnel peut également être employé comme matière première pour la synthèse du caprolactame.

Les alcanes qui peuvent être oxydés sont notamment les alcanes linéaires ou ramifiés, les cycloalcanes comprenant de 3 à 30 atomes de carbone.

On peut citer, à titre d'exemple, le propane, le cyclohexane, le cycloheptane, le méthylbenzène, éthylbenzène, phénylcyclohexane, diphenylméthane, phénylcyclododecane, cyclododécane, 1,2-dicyclohexylméthane, le cumène, l'isobutane, 2-méthylpropane, 2-propyl benzène, cyclohexène, 4-tert.butyl-1-cycloheptylbenzène, 2-isopropylnaphtalène, fluorène, ou 1,8-diméthylfluorène.

Le procédé s'applique plus particulièrement à l'oxydation du cyclohexane et la décomposition de l'hydropéroxyde de cyclohexyle en cyclohexanone/cyclohexanol.

Il s'applique également à la décomposition d'un hydropéroxyde d'alkyle obtenu par d'autres procédés que celui d'oxydation d'un alcane.

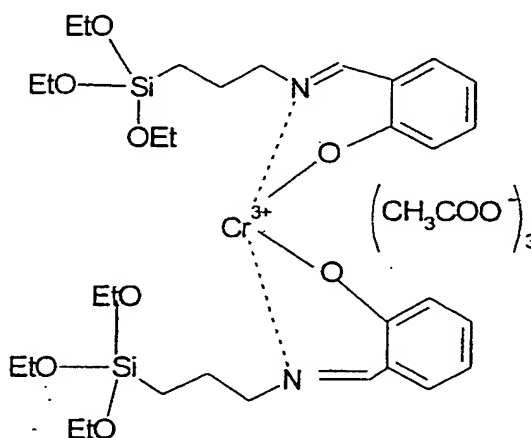
L'invention sera mieux illustrée au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Trois catalyseurs A, B, C fabriqués selon les procédés décrits dans les exemples 1 à 3.

Ces catalyseurs comprennent un complexe du chrome forment un fragment organométallique fixé sur un support silice.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur A

De l'aldéhyde salicylique est ajouté dans de l'éthanol avec du 3-aminopropyl(triméthoxy)silane. La solution devient instantanément jaune. De l'acétate de chrome est ajouté à la solution et le mélange est agité pendant 30 minutes pour permettre la formation du complexe de formule suivante :



De la silice commercialisée sous le nom KIESELGEL 100 est ajouté dans le milieu qui est maintenu sous agitation pendant une nuit.

Le produit final est extrait par filtration et est lavé par de l'eau et de l'alcool.

Le produit est séché à 70°C pendant deux heures.

Le catalyseur obtenu présente un diamètre moyen de pore de 100 Å et des particules de taille comprise entre 30 et 140 µm.

La concentration molaire de chrome est de 0,106 mmol par gramme de catalyseur (0,57% en poids)

Exemple 2 : Préparation du catalyseur B

L'exemple 1 est répété mais en utilisant une silice mésoporeuse HMS comme support à la place de la silice KIESELGEL.

La silice mésoporeuse HMS est obtenue selon le procédé suivant :

0,054 mol de dodécylamine sont ajoutés dans un mélange eau/éthanol (11,8 mol d'eau et 3,6 mol d'éthanol). La solution est agitée pendant 20 minutes, avec addition de 0,4 mol de tétraéthoxysilane. Le précipité blanc obtenu après mûrissement de 18 heures est filtré, séché et calciné à une température de 600°C pendant 4 heures pour éliminer les composés organiques. D'autres amines peuvent être utilisées comme la décylamine

Le catalyseur obtenu contient 0,36mmol de chrome par gramme de catalyseur (1,80% en poids)

Exemple 3 : Préparation du catalyseur C par une méthode sol-gel

0,02 mol d'aldéhyde salicylique et 0,02 mol d'aminopropyl(triméthoxy)silane sont ajoutés dans de l'éthanol pur. 10 mmol d'acétate de chrome sont ajoutés dans la solution maintenue sous agitation pendant 30 minutes. Une autre solution est préparée par addition de 0,049 mol de dodécylamine dans 100 ml d'eau. De l'éthanol pur est ajouté progressivement dans cette dernière solution jusqu'à dissolution complète du dodécylamine.

Les deux solutions ainsi préparées sont mélangées avec addition immédiate de tétraéthoxysilane (0,255mol). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant une nuit.

Le solide vert formé est filtré et lavé avec de l'eau et de l'éthanol. Le solide ainsi obtenu est traité avec de l'éthanol puis séché à 70°C pour éliminer le solvant.

Le catalyseur obtenu comprend 0,073mmol de Cr par gramme de catalyseur (0,52% en poids)

Exemple 4 : Décomposition d'hydropéroxyde de cyclohexyle (HPOCH)

La solution à traiter est issue de l'oxydation par l'air à 180°C du cyclohexane. Elle contient 6,09% d'hydroperoxyde de cyclohexyle, 1,36 % en poids de cyclohexanone et 1,37% en poids de cyclohexanol.

40g de cette solution sont chauffés à 80°C avec distillation azéotropique de l'eau, en présence de 1g de catalyseur.

La nature du catalyseur ajouté et la durée de réaction sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous ainsi que les rendements de transformation et de production des différents composés chimiques.

Les différentes concentrations en cyclohexanone, cyclohexanol et HPOCH sont déterminées par les méthodes suivantes :

-Dosage de l'hydroperoxyde de cyclohexyle :

Le principe est l'oxydation de l'iodure de potassium par l'hydroperoxyde et dosage en retour de l'iode formée par une solution de thiosulfate de sodium.

-Dosage des concentrations en cétone et alcool:

5 Le dosage est réalisé par une méthode chromatographique après réduction de l'hydroperoxyde présent en alcool par réaction avec une triphénylphosphine.

L'analyse chromatographique donne la concentration totale en cétones et celle en alcools.

10 La concentration en cétone formée et celle en alcool formée sont calculées en prenant en compte les concentrations initiales en cétone, alcool et celle de l'hydroperoxyde résiduel.

Dans le tableau I ci-dessous :

- TT signifie le taux de transformation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle en %;
- RTone signifie la sélectivité de la réaction en composés cétones (exprimé en quantité de cétone exprimée en cyclohexanone formée par la décomposition de l'HPOCH par rapport à la quantité théorique de cyclohexanone formée calculée à partir de la quantité réelle de HPOCH transformée);
- 15 - RTol signifie le rendement en composés alcool (exprimé en quantité d'alcool exprimée en cyclohexanol formé par la décomposition de l'HPOCH par rapport à la quantité théorique de cyclohexanol formé calculée à partir de la quantité réelle de HPOCH transformée);
- 20 - One/Ol : rapport molaire de cétone/alcool.

Essai	Catalyseur	Durée (min)	TT	Rtone	Rtol	One/Ol
4	A	70	98,8	65,0	51,5	1,26
5	B	60	98,5	66,4	44,8	1,5
6	C	60	99,1	67,2	37,4	1,8

25 A titre comparatif, un essai a été réalisé avec un catalyseur homogène à base de chrome (le chromate de ditertiobutyle) avec un rapport HPOCH/Cr de 6550. Un taux de transformation (TT) de 94% a été atteint après 90 minutes avec une sélectivité en cyclohexanone élevée (RTone = 81,6% ; RTol = 26,6% ; rapport one/ol = 3,1).

Par ailleurs, une analyse du chrome élué dans le milieu réactionnel montre que les concentrations en Cr sont très faibles (inférieures au ppm) dans les exemples 4 à 6 (catalyseurs A, B, C de l'invention).

5 Exemple 7 :

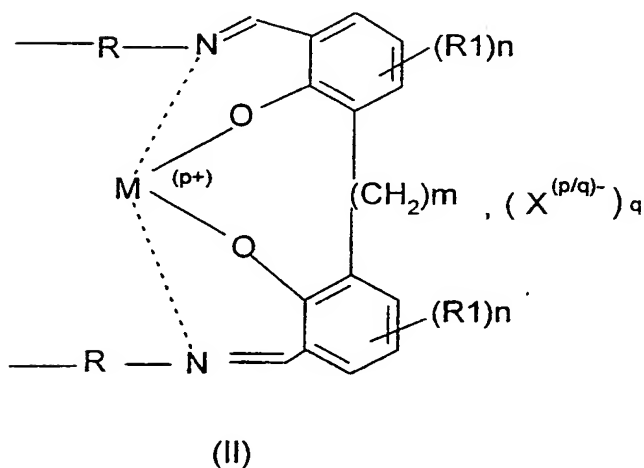
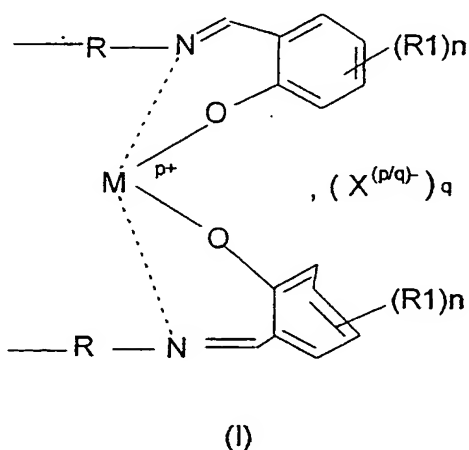
Le catalyseur A utilisé dans l'exemple 4 a été récupéré après les 70 minutes de réaction. Un nouvel essai de décomposition d'hydroperoxyde de cyclohexyle a été réalisé selon les conditions de l'exemple 4 mais en utilisant comme catalyseur le catalyseur
10 récupéré. Les informations sur l'avancement de la réaction sont données dans le tableau II ci-dessous :

Essai	Catalyseur	Durée (min)	TT	Rtone	Rtol
7	A récupéré	5	47,6		
		40	97,7		
		60	98,5	66,4	44,8
4	A	5	9,4		
		30	53,8		
		70	98,8	65	51,5

En outre dans l'exemple 4 ci-dessus la concentration en chrome élué est de l'ordre
15 de 0,7mg/kg de solution soit 0,47% du chrome engagé est élué. Dans l'exemple 7 cette concentration est inférieure à 0,1 mg/ Kg de solution soit un pourcentage de chrome élué inférieur à 0,07%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mélange cétones/alcools par décomposition d'un
 5 hydropéroxyde d'alkyle en présence d'un catalyseur comprenant un élément
 métallique catalytiquement actif immobilisé sur un support solide, caractérisé en
 ce que le catalyseur comprend un fragment organométallique de formules
 générales I ou II



dans lesquelles :

- 15 M est un ion métallique ou une combinaison d'ions métalliques correspondants aux
 éléments appartenant aux groupes IB à VIIB ou VIII de la classification périodique de
 MENDELEEV (version CAS) incluant les lanthanides

R est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

R_1 est un atome d'halogène un radical hydroxyle, alcoxy, carboxyle, amine ou un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique, alkylaliphatique pouvant
5 comprendre des hétéroatomes,

n est un nombre entier compris entre 0 et 4

m est un nombre entier compris entre 1 et 6.

p et q sont des nombre entiers compris entre 0 et 4

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément métallique M est choisi dans le groupe comprenant le chrome, le cobalt, le fer, le manganèse, le titane, le cuivre, le vanadium, le molybdène, le ruthénium, l'or, l'osmium.

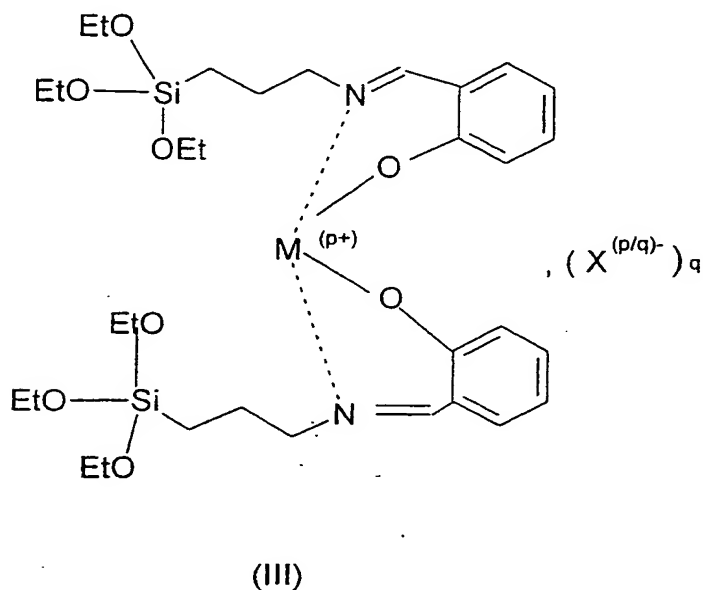
15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support solide est un oxyde minéral choisi dans le groupe comprenant l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium, les oxydes de terres rares, l'oxyde de titane, ou des composés minéraux comme le phosphate de lanthane ou des zéolithes, des tamis moléculaires ou des supports synthétisés à partir de polymères fonctionnalisés.

20

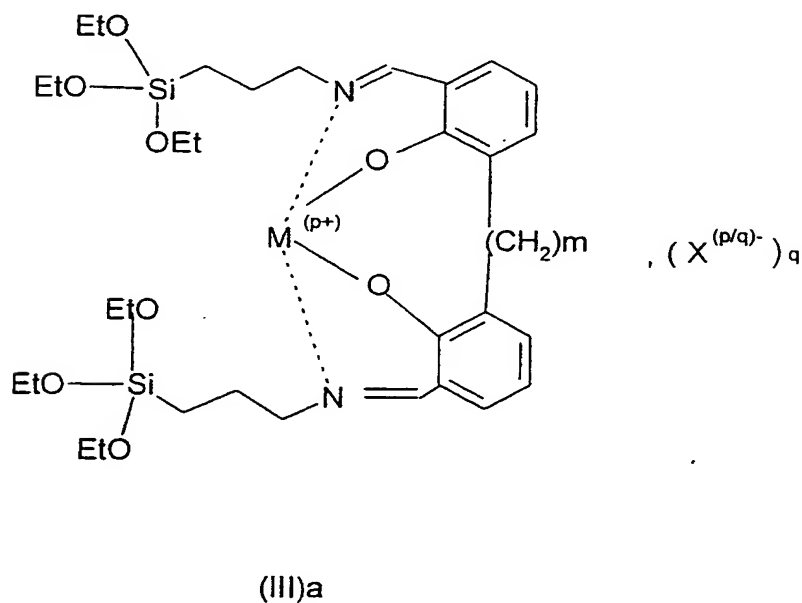
25

30

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est obtenu par fabrication d'un complexe métallique de formules générales III ou IIIa:



5



dans un solvant et greffage du complexe sur le support par mise en contact du complexe et du support.

- 5 Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le support solide est produit in situ dans la solution sous forme de gel
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que
- 5 l'hydroperoxyde d'alkyle est obtenu par oxydation d'un alcane par un agent oxydant.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi l'oxygène, l'air ou les mélanges enrichis en oxygène.
- 10 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'alcane comprend de 3 à 30 atomes de carbone et est choisi dans le groupe comprenant le propane, le cyclohexane, le cycloheptane, le méthylbenzène, éthylbenzène, phénylcyclohexane, diphenylméthane, phénylcyclododecane, cyclododécane, 1,2-dicyclohexylméthane, le cumène, l'isobutane, 2-méthylpropane, 2-propyl benzène, cyclohexène, 4-tert.butyl-1-
- 15 cycloheptylbenzène, 2-isopropylnaphtalène, fluorène, ou 1,8-diméthylfluorène.
- 9 Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une étape de production d'hydroperoxyde de cyclohexyle par oxydation du cyclohexane, et décomposition de l'hydroperoxyde en cyclohexanone et/ou
- 20 cyclohexanol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/53 C07C29/132 C07C409/14 C07C49/403 C07C35/08
B01J31/16 B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 16487 A (DSM NV) 1 October 1992 (1992-10-01) the whole document ---	1-9
Y	EP 0 453 021 A (STAMICARBON) 23 October 1991 (1991-10-23) the whole document ---	1-9
Y	EP 0 367 326 A (STAMICARBON) 9 May 1990 (1990-05-09) the whole document ---	1-9
Y	EP 0 428 803 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 29 May 1991 (1991-05-29) the whole document ---	1-9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2001

Date of mailing of the international search report

27/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 00/03517

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>CHISEM, IAN C. ET AL: "Catalytic oxidation of alkyl aromatics using a novel silica supported Schiff base complex"</p> <p>CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1998), (18), 1949-1950,</p> <p>XP002149029</p> <p>cited in the application</p> <p>the whole document</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9216487 A	01-10-1992	NL 9100521 A	16-10-1992
		AU 1567692 A	21-10-1992
		BR 9205790 A	28-06-1994
		CA 2106863 A	26-09-1992
		CN 1066839 A,B	09-12-1992
		CZ 9302004 A	13-04-1994
		DE 69216596 D	20-02-1997
		DE 69216596 T	31-07-1997
		EP 0577709 A	12-01-1994
		ES 2097909 T	16-04-1997
		HU 64733 A,B	28-02-1994
		IL 101350 A	31-03-1996
		JP 5112486 A	07-05-1993
		MX 9201301 A	01-10-1992
		PL 167350 B	31-08-1995
		SK 102993 A	09-03-1994
		RU 2078753 C	10-05-1997
		US 5298665 A	29-03-1994
		ZA 9202150 A	30-12-1992
EP 0453021 A	23-10-1991	NL 9000893 A	01-11-1991
		AU 642724 B	28-10-1993
		AU 7438591 A	17-10-1991
		BR 9101517 A	03-12-1991
		CA 2040378 A	15-10-1991
		CN 1056485 A	27-11-1991
		CS 9101064 A	12-11-1991
		HU 56807 A	28-10-1991
		JP 4224536 A	13-08-1992
		MX 167121 B	04-03-1993
		PT 97366 A	31-01-1992
		RU 2002725 C	15-11-1993
EP 0367326 A	09-05-1990	NL 8802592 A	16-05-1990
		AT 99278 T	15-01-1994
		AU 616315 B	24-10-1991
		AU 4355089 A	26-04-1990
		BR 8905349 A	22-05-1990
		CA 2001000 A	21-04-1990
		CN 1041937 A,B	09-05-1990
		DE 68911859 D	10-02-1994
		DE 68911859 T	14-07-1994
		ES 2061948 T	16-12-1994
		HU 52747 A,B	28-08-1990
		IN 173118 A	12-02-1994
		JP 2164836 A	25-06-1990
		KR 9200904 B	31-01-1992
		MX 172660 B	06-01-1994
		PT 92027 A,B	30-04-1990
		SG 21394 G	28-10-1994
		SK 596289 A	14-08-2000
		SU 1830060 A	23-07-1993
		US 5004837 A	02-04-1991
EP 0428803 A	29-05-1991	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Je Internationale No

PCT/FR 00/03517

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C45/53 C07C29/132 C07C409/14 C07C49/403 C07C35/08
B01J31/16 B01J31/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 92 16487 A (DSM NV) 1 octobre 1992 (1992-10-01) le document en entier ---	1-9
Y	EP 0 453 021 A (STAMICARBON) 23 octobre 1991 (1991-10-23) le document en entier ---	1-9
Y	EP 0 367 326 A (STAMICARBON) 9 mai 1990 (1990-05-09) le document en entier ---	1-9
Y	EP 0 428 803 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 29 mai 1991 (1991-05-29) le document en entier ---	1-9
	--- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CHISEM, IAN C. ET AL: "Catalytic oxidation of alkyl aromatics using a novel silica supported Schiff base complex" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1998), (18), 1949-1950, XP002149029 cité dans la demande le document en entier -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: de internationale No

PCT/FR 00/03517

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9216487 A	01-10-1992	NL 9100521 A	16-10-1992
		AU 1567692 A	21-10-1992
		BR 9205790 A	28-06-1994
		CA 2106863 A	26-09-1992
		CN 1066839 A, B	09-12-1992
		CZ 9302004 A	13-04-1994
		DE 69216596 D	20-02-1997
		DE 69216596 T	31-07-1997
		EP 0577709 A	12-01-1994
		ES 2097909 T	16-04-1997
		HU 64733 A, B	28-02-1994
		IL 101350 A	31-03-1996
		JP 5112486 A	07-05-1993
		MX 9201301 A	01-10-1992
		PL 167350 B	31-08-1995
		SK 102993 A	09-03-1994
		RU 2078753 C	10-05-1997
		US 5298665 A	29-03-1994
		ZA 9202150 A	30-12-1992
EP 0453021 A	23-10-1991	NL 9000893 A	01-11-1991
		AU 642724 B	28-10-1993
		AU 7438591 A	17-10-1991
		BR 9101517 A	03-12-1991
		CA 2040378 A	15-10-1991
		CN 1056485 A	27-11-1991
		CS 9101064 A	12-11-1991
		HU 56807 A	28-10-1991
		JP 4224536 A	13-08-1992
		MX 167121 B	04-03-1993
		PT 97366 A	31-01-1992
		RU 2002725 C	15-11-1993
EP 0367326 A	09-05-1990	NL 8802592 A	16-05-1990
		AT 99278 T	15-01-1994
		AU 616315 B	24-10-1991
		AU 4355089 A	26-04-1990
		BR 8905349 A	22-05-1990
		CA 2001000 A	21-04-1990
		CN 1041937 A, B	09-05-1990
		DE 68911859 D	10-02-1994
		DE 68911859 T	14-07-1994
		ES 2061948 T	16-12-1994
		HU 52747 A, B	28-08-1990
		IN 173118 A	12-02-1994
		JP 2164836 A	25-06-1990
		KR 9200904 B	31-01-1992
		MX 172660 B	06-01-1994
		PT 92027 A, B	30-04-1990
		SG 21394 G	28-10-1994
		SK 596289 A	14-08-2000
		SU 1830060 A	23-07-1993
		US 5004837 A	02-04-1991
EP 0428803 A	29-05-1991	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)